



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 39 263 A 1** ✓

51 Int. Cl.⁶:
B 05 D 7/24
C 09 K 19/38
C 09 D 17/00
C 09 B 67/20
C 09 D 5/36
C 09 D 5/29

21 Aktenzeichen: 197 39 263.6
22 Anmeldetag: 8. 9. 97
43 Offenlegungstag: 11. 3. 99

DE 197 39 263 A 1

71 Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Dewald, Bernd, 65510 Idstein, DE; Stohr, Andreas,
Dr., 65830 Kriftel, DE; Schönfeld, Axel, Dr., 65207
Wiesbaden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Verfahren zur Herstellung von dünnen Filmen aus nicht-wässriger Dispersion und daraus hergestellte Effektpigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit
- 57 Dünne Filme thermoplastischer cholesterischer flüssig-kristalliner Polymere (cLCPs) werden hergestellt, indem man ein oder mehrere thermoplastische cLCPs als nicht-wässrige Dispersion auf ein planares Substrat aufbringt und auf oder über die Chiralisierungstemperatur erhitzt.

DE 197 39 263 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dünnen Filmen und daraus hergestellte Effektpigmente aus thermoplastischen cholesterischen Flüssigkristallpolymeren (cLCPs) mit optisch variablen Eigenschaften.

Cholesterische Hauptkettenpolymere sind bekannt und können analog nematischer Hauptkettenpolymere hergestellt werden, indem ein zusätzliches chirales Comonomer verwendet wird (US-A-4.412.059; EP-A-0 196 785; EP-A-0 608 991; EP-A-0 391 368) oder indem nematische Hauptkettenpolymere (LCP) mit zusätzlichen chiralen Comonomeren umgesetzt werden (EP-A-0 283 273). Cholesterische Hauptkettenpolymere zeichnen sich durch ihre helikale Überstruktur aus. Diese führt zum einen dazu, daß das Material nicht mehr die bei nematischen Flüssigkristallpolymeren übliche Anisotropie der mechanischen Eigenschaften aufweist. Je nach Gehalt an chiralen Monomer zeigt das Material ausgeprägte Farbeffekte, die auf der selektiven Reflexion an der helikalen Überstruktur beruhen. Die genaue Reflexionsfarbe hängt hierbei vom Betrachtungswinkel und vor allem von der Ganghöhe der Helix ab. Für jeden beliebigen Betrachtungswinkel zum Beispiel senkrechte Aufsicht auf einen Probekörper erscheint als Reflexionsfarbe eine Farbe mit einer Wellenlänge, die der Ganghöhe der helikalen Überstruktur entspricht. Dies bedeutet, daß das reflektierte Licht eine um so kürzere Wellenlänge hat, je kleiner die Ganghöhe der Helix ist. Die sich ausbildende Ganghöhe der Helix hängt im wesentlichen von dem Anteil des chiralen Comonomers, der Art des Einbaus in das Polymer, des Polymerisationsgrads und der Struktur des chiralen Comonomers ab.

Um bei dünnen Schichten cholesterischer Flüssigkristalle zu ausgeprägten Farbeffekten zu gelangen, ist in der Regel ein absorbierender, insbesondere schwarzer Untergrund notwendig, da ansonsten aufgrund eines nicht hinreichend ausgeprägten Deckvermögens der cholesterischen Flüssigkristalle der nicht selektive Teil des Lichts am Untergrund reflektiert wird, was den Farbeindruck schwächt. Es ist ferner bekannt (H. J. Eberle, *Liquid Crystals*, 1989, Vol. 5, No. 3, Seite 907-916), daß anstelle eines schwarzen Untergrunds auch anders eingefärbte Untergründe verwendet werden können.

Die US-PS 5 364 557 beschreibt ein Verfahren, bei dem cholesterische Flüssigkristallpolymere in der Schmelze auf ein Band aufgetragen werden. Nach dem Erkalten werden die dünnen Filme z. B. durch Abstreifen oder durch Ultraschallbehandlung von dem Band abgetrennt und anschließend zu Plättchen gebrochen. Das beschriebene Verfahren hat den Nachteil, daß es nur bei niedrig schmelzenden Polymeren mit niedriger Schmelzviskosität eingesetzt werden kann. Effektpigmente auf Basis niedrigschmelzender cholesterischer Flüssigkristallpolymere zeigen jedoch in Lack-schichten ungenügende Temperaturstabilitäten.

Die EP-A-0 601 483 beschreibt ein Verfahren, nach dem ein Polyorganosiloxan bei etwa 120°C auf eine Polyethylen-terephthalatfolie aufgerakelt und vernetzt wird. Die mechanische Abtrennung des erhaltenen Films von der Folie wird dadurch erreicht, daß die Folie über eine Umlenkrolle mit kleinem Durchmesser geführt wird, wobei das vernetzte Material vom Träger ablättert. In dieser Schrift wird das Aufrakeln einer viskosen Flüssigkeit auf eine Trägerfolie und anschließendes Vernetzen zu einem dünnen Film beschrieben. Das Verfahren ist nicht geeignet, thermoplastische, in Lösemitteln unlösliche cholesterische Flüssigkristallpolymere in dünne Filme zu überführen.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die im Stand der Technik aufgeführten Nachteile umgeht, und vom Betrachtungswinkel abhängige Pigmente herzustellen, die eine hohe Temperaturstabilität und eine hohe Chemikalienresistenz (Unlöslichkeit) aufweisen.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe überraschenderweise durch Aufbringen einer nicht-wäßrigen Dispersion eines thermoplastischen, cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren auf ein planares Substrat gelöst werden kann.

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von dünnen Filmen thermoplastischer cholesterischer flüssigkristalliner Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere thermoplastische cholesterische flüssigkristalline Polymere als nicht-wäßrige Dispersion auf ein planares Substrat aufgebracht und auf oder über die Chiralisierungstemperatur erhitzt werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden normalerweise gemahlene, in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich gesichtete Polymerpartikel, in organischen Lösemitteln dispergiert und auf ein planares Substrat mit der gewünschten Schichtdicke aufgebracht. Die Polymerschicht wird nach dem Trocknen der aufgetragenen Dispersion auf oder über Chiralisierungstemperatur erhitzt.

Als nicht-wässrige Flüssigkeiten, die als Dispersionsmedium für die feinteiligen Polymerpartikel dienen, kommen organische Lösemittel, insbesondere aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Terpene, flüssige Paraffine, Öle; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Octanol; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Amylacetat, Dioctylphthalat; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Methylchlorid, Perchloräthylen, Trichloräthylen, Chlorbenzol; Ketone, wie Methylisobutylketon, Methyläthylketon, Aceton, Cyclohexanon, Isophoron; und flüssige Polyhydroxyalkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Polyethylenglykol in Betracht.

55 Zusätzlich können zur Herstellung nicht-wässriger Dispersionen weitere Additive, insbesondere Dispergieradditive und Verdickungsmittel, wie z. B. Polyetherverbindungen, wie in EP 0 359 034 B1 beschrieben, oder organisch-lösliche Celluloseether oder Fettsäurealkanolamide verwendet werden.

Bei den zugesetzten Mengen ist darauf zu achten, daß der Farbeindruck sowie der Farbsflop nicht beeinträchtigt werden.

Die angegebenen Mengen der weiteren Additive liegen zwischen 0 bis 5 Gew.-% insbesondere zwischen 0,01 bis

68. Vorfremahl ist ein Teil der ersten Mahlzeit, das gewöhnlich aus einem Brot, Kartoffeln und 15 bis 20 Gramm Getreidemehl, Stutenmehl oder Lutsstrahlmehl eingesetzt werden.

Weiterhin ist es vorteilhaft, das Mahgut durch Siebten auf eine geeignete Korngröße und Korngrößenverteilung einzustellen. Anzustreben ist ein d₅₀-Wert kleiner als 30 µm, vorzugsweise kleiner als 15 µm, insbesondere kleiner als

Es ist vorteilhaft, wenn die nicht-wäßrige Dispersion das thermoplastische cholesterische Flüssigkristallpolymer in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, enthält.

In einem bevorzugten Verfahren wird das gemahlene und gesiehte cholesterische Flüssigkristallpolymer mit Hilfe eines Dissolvers oder Ultraturax, gegebenenfalls unter Zusatz eines Dispergieradditivs, im organischen Lösemittel dispergiert. Anschließend wird die Dispersion mit einem Rakel auf das Trägersubstrat aufgezogen, getrocknet und auf die Chiralisierungstemperatur erhitzt.

Das Aufbringen der nicht-wäßrigen Dispersion und das Einstellen der Schichtdicke kann dabei nicht nur durch Variation des Rakelspaltes erfolgen, sondern auch über die Konzentration der Dispersion. Die Schichtdicke kann jedoch auch mit Hilfe einer Luftbürste eingestellt werden.

Weiterhin sind noch andere Auftragsverfahren der nicht-wäßrigen Dispersion auf das Substrat zu nennen, wie Sprühen, Drucken oder Walzen.

In einer speziellen Ausführungsform erfolgt die Beschichtung des Substrates nicht nur einseitig, sondern beidseitig. Dies ist vor allem interessant, wenn das Trägersubstrat im Effektpigment verbleiben soll, wie z. B. transparente Teilchen (dünne Glasplättchen) oder deckende Teilchen, oder aber eine beidseitige Abtrennung des eLCPs vom Substrat möglich ist, wie z. B. bei durch Auflösen der Substratschicht.

Die Dicke der Polymerschicht nach der Trocknung liegt normalerweise zwischen 1 und 100 µm, vorzugsweise zwischen 1 und 25 µm, insbesondere zwischen 3 und 15 µm.

Als planare Trägersubstrate für das erfindungsmäßige Verfahren eignen sich alle hochtemperaturstabilen Materialien. Bevorzugt werden hochtemperaturstabile Polymerfolien oder -bänder, Metallfolien oder -bänder sowie Glasplatten oder -bänder verwendet. Besonders bevorzugt sind Polyimidfolien und Aluminiumfolien.

Bei den Metallfolien kommen sowohl reine Metallfolien als auch kaschierte Metallfolien in Frage.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der Oberflächenverlauf der Polymerfilme durch Verlaufsadditive unterstützt wird, um glatte Oberflächen zu erhalten und die Bildung von Kratern und "Fischaugen" zu verhindern. Beispiele für geeignete Verlaufsadditive sind Polyacrylate und Polyester, die teilweise auch auf Siliziumdioxid adsorbiert sein können, wie sie in herkömmlichen Pulverlacksystemen verwendet werden.

Besonders vorteilhaft ist es, den Oberflächenverlauf des Polymerfilms durch Walzen zu unterstützen. Dazu wird der getrocknete Dispersionsauftrag mit einer Folie bedeckt und bei der Chiralisierungstemperatur gewalzt.

Vorzugsweise werden die Polymerfilme nach Abziehen der Deckfolie noch bei der Chiralisierungstemperatur getempert.

Als Deckfolien für den Walzvorgang eignen sich alle hochtemperaturbeständigen Polymerfolien oder -bänder sowie Metallfolien oder -bänder, die gegebenenfalls noch spezielle Beschichtungen aufweisen. Bevorzugt sind hierbei Polyimidfolien und mit Siliconen beschichtete Aluminiumfolien.

Die Ausbildung der helikalen Struktur kann auch durch Untergründe mit polymeren Schichten, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Cellulosederivate oder Polyimide begünstigt werden. Der Orientierungsprozeß der Polymermoleküle kann je nach Struktur durch elektrische und magnetische Felder positiv beeinflusst werden.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren thermoplastischen cholesterischen Polymere umfassen sowohl cholesterische flüssigkristalline Hauptkettenpolymere, cholesterische flüssigkristalline Seitengruppenpolymere als auch kombinierte flüssigkristalline Hauptketten-/Seitengruppenpolymere.

Cholesterische flüssigkristalline Seitengruppenpolymere sind beispielsweise Polysiloxane, cyclische Siloxane, Polyacrylate oder Polymethacrylate mit Mesogenen in den Seitengruppen. Die Mesogene in der Seitengruppe sind beispielsweise mit Cholesterin substituierte Phenylbenzoate oder Biphenole.

Die Hauptkettenpolymere sind vorzugsweise flüssigkristalline Polyester, Polyamide oder Polyesteramide, die aromatische und/oder cycloaliphatische Hydroxycarbonsäuren, aromatische Aminocarbonsäuren; aromatische und/oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren, und aromatische und/oder cycloaliphatische Diöle und/oder Diamine; sowie chirale, bifunktionelle Comonomere enthalten.

Cholesterische flüssigkristalline Hauptkettenpolymere werden im allgemeinen aus einer chiralen Komponente sowie aus Hydroxycarbonsäuren und/oder einer Kombination aus Dicarbonsäuren und Diolen hergestellt. In der Regel bestehen die Polymere im wesentlichen aus aromatischen Bestandteilen. Es ist jedoch auch möglich, aliphatische und cycloaliphatische Komponenten, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure, einzusetzen.

Bevorzugte cholesterische Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind cholesterische flüssigkristalline Hauptkettenpolymere, bestehend im wesentlichen aus

- a) 0 bis 99,8 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Hydroxycarbonsäuren, cycloaliphatischen Hydroxycarbonsäuren und aromatischen Aminocarbonsäuren;
- b) 0 bis 50 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren;
- c) 0 bis 50 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen und cycloaliphatischen Diöle und Diamine;

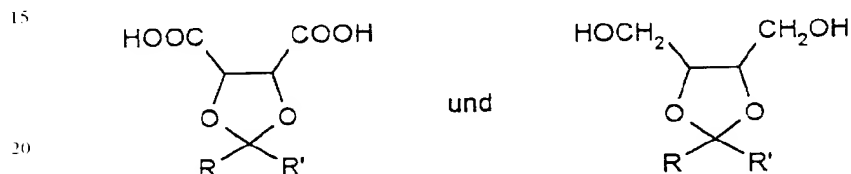
0,01 bis 40 Mol% vorzugsweise 1 bis 25 Mol% an chiralen, bifunktionellen Comonomeren; wobei die Summe

der Gruppen a) bis c) mindestens 10 Gew.-% beträgt. Zudem können die Polymere noch Komponenten mit einer funktionellen Gruppe oder mit mehr als zwei funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Dihydroxybenzoesäure, Trihydroxybenzole oder Trimellitsäure enthalten. Auf diese Weise kann Einfluß auf das Molekulargewicht der Polymeren genommen werden. Die Komponenten mit mehr als zwei funktionellen Gruppen wirken als Verzweigungsstelle im Polymergerüst. Ferner kann geringen Konzentrationen, beispielsweise 0 bis 5 Mol%, zugegeben werden, wenn eine Vernet-

zung des Materials während der Kondensation vermieden werden soll.

Besonders bevorzugt sind cholesterische Hauptkettenpolymere, die aus folgenden Bausteinen der einzelnen Monomergruppen aufgebaut sind:

- a) Aromatische Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren: Hydroxybenzoesäuren, Hydroxynaphthalincarbonsäuren, Hydroxybiphenylcarbonsäuren, Aminobenzoesäuren, Hydroxyzimtsäuren
- b) Aromatische Dicarbonsäuren, aliphatische Dicarbonsäuren: Terephthalsäure, Isophthalsäure, Biphenyldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren, Cyclohexandicarbonsäuren, Pyridindicarbonsäuren, Diphenyletherdicarbonsäuren, Carboxyzimtsäuren sowie
- c) Aromatische Dirole, Aminophenole, Diamine: Hydrochinone, Dihydroxybiphenyle, Tetramethyldihydroxybiphenyle, Naphthalindiole, Dihydroxydiphenylsulfone, Dihydroxydiphenylether, Dihydroxyterphenyle, Dihydroxydiphenylketone, Phenylendiamine, Diaminoanthrachinone, Dihydroxyanthrachinone sowie
- d) Chirale, bifunktionelle Monomere: Isosorbid, Isomannid, Isoidid, Camphersäure, (D)- oder (L)-Methylpiperazin, (D)- oder (L)-3-Methyladipinsäure, Butan-2,3-diol,



wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander H, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl, vorzugsweise H oder CH₃, sind.

Bei der Verwendung von Sulfonsäuregruppen als funktionelle Gruppe zur Kondensation kann es vorteilhaft sein, diese in einer aktivierten Form einzusetzen, zum Beispiel als Sulfochlorid oder als Sulfonsäureester.

Anstelle der aufgeführten Substanzen können auch andere Strukturisomere oder Derivate von diesen eingesetzt werden. So ist es beispielsweise möglich, anstelle von N-(4-Hydroxyphenyl)-trimellitimid Aminophenol und Trimellitsäureanhydrid einzusetzen.

Die beschriebenen Polymerbausteine können noch weitere Substituenten, wie beispielsweise Methyl, Methoxy, Cyano oder Halogen, enthalten.

Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, enthaltend ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe p-Hydroxybenzoesäure, 2-Hydroxy-6-naphthoesäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Hydrochinon, Resorcin und 4,4'-Dihydroxybiphenyl sowie Camphersäure, Isosorbid oder Isomannid als chirale Komponente.

Die Polykondensation kann nach allen üblichen Methoden durchgeführt werden. Beispielsweise eignet sich die Schmelzkondensation mit Acetanhydrid, die beispielsweise in EP-A-0 391 368 beschrieben ist. Die Kondensation mit Acetanhydrid ist auch in Lösung oder in disperser oder emulgierter Phase möglich.

Bevorzugt erfolgt die Verknüpfung der Monomere über Esterbindungen (Polyester), Amidbindungen (Polyesteramid/Polyamid) und/oder über Imidbindungen (Polyesterimid/Polyimid), jedoch kann die Verknüpfung auch über andere bekannte Verknüpfungsarten erfolgen.

Bei der Auswahl der Monomerbausteine ist darauf zu achten, daß die dem Fachmann bekannte Stöchiometrie der funktionellen Gruppen gewährleistet ist, d. h. daß funktionelle Gruppen, die miteinander in der Polykondensationsreaktion reagieren, in entsprechenden molaren Verhältnissen eingesetzt werden. Beispielsweise bei Verwendung von Dicarbonsäuren und Diolen muß eine der Anzahl an Carboxylgruppen entsprechende Anzahl an Hydroxylgruppen vorhanden sein. Es können jedoch auch gezielte Überschüsse an funktionellen Gruppen, beispielsweise mehr Carboxygruppen als Hydroxygruppen, eingesetzt werden, um so beispielsweise das erzielbare Molekulargewicht zu steuern.

Anstelle der Carbonsäuren können auch Carbonsäurederivate, wie beispielsweise Säurechloride oder Carbonsäureester, eingesetzt werden. Anstelle der Hydroxykomponenten können auch entsprechende Hydroxyderivate, wie beispielsweise die acetylierten Hydroxyverbindungen, eingesetzt werden.

Die cholesterischen flüssigkristallinen Polymere können auch vernetzbare Gruppen enthalten, so daß es möglich ist, ein orientiertes Flüssigkristallpolymer durch beispielsweise eine Photovernetzung, die vorzugsweise nach einer Extrusion stattfindet, zu fixieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die LCs eine sehr geringe Löslichkeit auf, so daß ihre Molekulargewichte nicht mit kommerziell üblichen Methoden (GPC, Lichtstreuung) bestimmt werden können. Als Maß für das Molekulargewicht kann die intrinsische Viskosität der Polymere in einer Lösung aus Pentafluorphenol/Hexafluorisopropanol herangezogen werden. Geeignet sind Polymere mit einer intrinsischen Viskosität zwischen 0,1 dl/g und 10 dl/g bei einer Temperatur von 25°C.

Die vorstehend beschriebenen cholesterischen Flüssigkristallpolymere können direkt im Sinne der Erfindung eingesetzt werden. Weiterhin kann auch möglich, thermoplastische Blends aus den cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren

zusammenzusetzen. Wennmischungen, die thermoplastischen cholesterischen Polymeren mit einem oder mehreren Pigmenten, wobei speziell coloristische Effekte erzielt werden können. Unter Farbstoffe werden hierbei sowohl Pigmente als auch Farbstoffe verstanden. Die Pigmente können anorganischer oder organischer Natur sein. Als anorganische Pigmente seien beispielsweise genannt: Titandioxid, Eisenoxide, Metalloxid-Mischphasenpigmente, Cadmiumsulfide, Ultramarinblau- oder Ultramarinrot-Pigmente. Als organische Pigmente können, wie dem Fachmann aus der einschlägigen Literatur

z. B. W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische Pigmente, VCH Verlag, 1987, hinlanglich bekannten Pigmente eingesetzt werden, z. B. Ruß-, Anthanthron-, Dioxazin-, Phthalocyanin-, Chinaeridon, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Perinon-, Azomethin-, Isoindolin- oder Azopigmente. Geeignete Farbstoffe sind beispielsweise Chinophthalin-, Perinon-, Anthrachinon-, Azomethinkomplex-, Azlacton- und Azofarbstoffe. Die Farbstoffe können im cholesterischen Flüssigkristallpolymer vollständig oder teilweise gelöst sein.

Um spezielle coloristische Effekte zu erzielen, können als Farbmittel auch Mischungen verschiedener Pigmente oder Farbstoffe oder Mischungen von Farbstoffen mit Pigmenten eingesetzt werden.

Die Mengenverhältnisse zwischen dem cholesterischen flüssigkristallinen Polymer und dem Farbmittel können in weiten Grenzen schwanken und sind abhängig von der Art des Farbmittels und dem jeweils gewünschten Farbeffekt. Im allgemeinen enthält das eingefärbte Polymer 0,1 bis 10 Gew.-% an Farbmittel. Weiterhin können 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, an Verlauffadditive (z. B. Polyacrylate, Polyester), Stabilisatoren (z. B. UV- oder Wärmestabilisatoren, Antioxidantien), Antistatika und optischen Aufheller in dem cholesterischen Flüssigkristallpolymer enthalten sein.

Farbmittel und/oder Hilfsstoffe und Additive werden mit dem cholesterischen Flüssigkristallpolymer vermischt, bis eine homogene Verteilung vorliegt. Die Vermischung erfolgt am günstigsten in der Schmelze des cholesterischen Flüssigkristallpolymeren. Das Vermischen kann mit allen dafür geeigneten Mischaggregaten, wie beispielsweise Dispersionsknetern, Banbury-Knetern oder Schneckenknetern, oder durch Extrusion erfolgen. Insbesondere bei der Extrusion kann auch von einer pulverförmigen Mischung der Zusatzstoffe mit dem cholesterischen flüssigkristallinen Polymer ausgegangen werden.

Das Farbmittel kann auch direkt während der Herstellung des cholesterischen flüssigkristallinen Polymers, zweckmäßigerweise gegen Ende der Polykondensationsreaktion, vorzugsweise unmittelbar vor dem Austrag des fertigen Polymers, zugegeben werden.

Auch ist es möglich, das Farbmittel in Form eines Masterbatches in das cholesterische Flüssigkristallpolymer einzuarbeiten. Als Träger für einen Masterbatch können synthetische und natürliche Wachse, Polymere und Kautschuke eingesetzt werden. Bevorzugter Träger für einen Masterbatch ist jedoch das cholesterische Flüssigkristallpolymer selbst. Der Masterbatch kann ein Pigment oder einen Farbstoff oder auch eine Mischung verschiedener Pigmente und/oder Farbstoffe enthalten. Auch können in den Masterbatch weitere Hilfsstoffe und/oder Additive eingearbeitet werden. Die Herstellung solcher Masterbatches kann nach allen bekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise durch inniges Vermischen der Farbmittel mit dem Träger in der Schmelze in geeigneten Mischaggregaten, z. B. Dispersionsknetern, Banbury-Knetern oder Schneckenknetern, z. B. Zweischneckenknetern. Die Einfärbung des cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren mit dem Masterbatch kann durch Mischen der beiden Materialien und anschließendem Extrudieren erfolgen. Auch kann der Masterbatch als Schmelze in die Schmelze des cholesterischen Flüssigkristallpolymeren über einen Seitenextruder und/oder eine Schmelzepumpe zudosiert werden. Am wirtschaftlichsten erfolgt dies beim Austrag des cholesterischen flüssigkristallinen Polymers aus dem Reaktor nach der Polykondensation.

Die nach den vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten eingefärbten flüssigkristallinen Polymere liegen normalerweise als physikalische Mischung aus Farbmittel und Polymer vor. Da bei dem Herstellungsverfahren in der Regel auch bei höheren Temperaturen gearbeitet wird, kann es nicht ausgeschlossen werden, daß im Falle von Farbmitteln mit funktionellen Gruppen wie Carboxyl, Sulto oder Hydroxyl zumindest teilweise eine chemische Bindung an das cholesterische flüssigkristalline Polymer stattfindet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Effektpigmenten, dadurch gekennzeichnet, daß wie vorstehend beschrieben, ein oder mehrere thermoplastische cholesterische Flüssigkristallpolymere als nicht-wäßrige Dispersion auf ein planares Trägersubstrat zu dünnen Filmen verarbeitet werden, anschließend die flüssigkristallinen Polymerfilme vom Trägersubstrat getrennt und die Polymerfilme in die für Effektpigmente geeignete Plättchengröße und -form gebracht werden.

Die für Effektpigmente infrage kommenden thermoplastischen cholesterischen Flüssigkristallpolymere sind selbst nicht geeignet, um daraus nach den herkömmlichen Verfahren, z. B. Blasextrusion oder Flachfolienextrusion, dünne Folien herzustellen. Die speziellen optischen Eigenschaften der cholesterischen Flüssigkristallpolymere werden erst beobachtet, wenn die Moleküle bei der oberhalb der Chiralisierungstemperatur des Polymeren die helikale Struktur ausbilden. Zur optimalen und raschen Ausbildung der Helix werden die thermoplastischen cholesterischen Flüssigkristallpolymere daher bevorzugt bei Temperaturen, die über der Chiralisierungstemperatur und damit deutlich über deren Schmelztemperaturen liegen, zu dünnen Filmen verarbeitet. Die Wellenlänge der Selektivreflexion der eingesetzten cholesterischen Flüssigkristallpolymere wird durch die Ganghöhe der helikalen Struktur bestimmt. Die Ganghöhe ist abhängig von der Struktur des Polymeren, der Schmelzviskosität, der Gegenwart von Lösemitteln und insbesondere von der Verdrehungskraft des chiralen Monomers ("helical twisting power"). Sie ist außerdem eine Funktion der Temperatur.

Zur Herstellung plättchenförmiger Effektpigmente aus den cholesterischen Flüssigkristallpolymeren wird der erfindungsgemäß erhaltene Polymerfilm vom Trägersubstrat getrennt. Bei der Verwendung einer Polymerfolie als Unterlage kann die mechanische Abtrennung des spröden cholesterischen Flüssigkristallpolymeren von der Unterlage z. B. dadurch erfolgen, daß die Unterlage über eine Umlenkrolle mit kleinem Durchmesser geführt wird. Dadurch blättert das Flüssigkristallpolymer von der Trägersfolie ab. Das Abblättern läßt sich durch Verwendung eines Flüssigkeitsstrahles

zur leichteren Befreiung im Ultraschallbad verbessern. Jede andere Methode, mit der sich das flüssigkristalline Polymer

von der Unterlage trennen läßt, ist ebenfalls möglich. Als Release-layer kann eine wasserlösliche Schicht aus einem Polymer, welches in wässriger Lösung löslich ist, aufgetragen werden. Dabei ist darauf zu achten, daß die Schmelz- und Tiefeigenschaften der Release-layer-Polymere auf die Chiralisierungstemperatur des LCPS abgestimmt sind. Weiterhin ist darauf zu achten, daß bei Auftrag der nicht-wäßrigen Dispersion die Release-layer nicht zerstört wird.

Wässrige Lösungen der Polymere sind Homopolymere und Copolymere mit wasserlöslichen Gruppen, z. B. Polyvinylalkohol, Polye-

sterschlichte, Homo- und Copolymere von Vinylpyrrolidon, Homo- und Copolymere von Acrylsäure oder Cellulosederivate. Organisch lösliche Polymere sind z. B. Polyphenylenoxid, cycloolefinische Copolymere, Polymethylmethacrylat und Polycarbonate.

In einer weiteren Ausführungsform wird das Trägermaterial aufgelöst. Im Falle einer Metallfolie als Trägermaterial, bevorzugt aus Aluminium, kann die Separation des flüssigkristallinen Polymerfilms von der Trägerschicht dadurch erfolgen, daß nach dem Einbrennvorgang das Band in eine Säure- oder Basebad geführt wird, wobei sich das Metall auflöst.

Die erhaltenen flüssigkristallinen Polymerblättchen können durch Mahlung und/oder Siebung auf die gewünschte Teilchengröße gebracht werden, wobei eine plättchenförmige Geometrie erhalten werden sollte, d. h. ein Plättchendurchmesser, der mindestens zweimal so groß, vorzugsweise mindestens dreimal so groß, wie die Plättchendicke ist.

Um einen optimalen Farbeindruck durch selektive Reflexion zu erhalten, müssen die Effektpigmente eine möglichst ebene flächige Form aufweisen. Die Dicke solcher plättchenförmigen Effektpigmente liegt in der Regel zwischen 1 µm und 100 µm, bevorzugt zwischen 1 µm und 25 µm und insbesondere zwischen 3 µm und 15 µm. Je nach gewünschter Anwendung können aber auch hiervon abweichende Schichtdicken zweckmäßig sein.

15 Effektpigmente mit einem vom Blickwinkel abhängigen Farbeindruck können für die Einfärbung von Lacken, Kosmetika und als Druckpigmente, beispielsweise für den Sicherheitsdruck oder den dekorativen Verpackungsdruck eingesetzt werden. Lacke, die die erfindungsgemäßen Effektpigmente enthalten, können für die Lackierung von natürlichen und synthetischen Materialien, beispielsweise Holz, Metall oder Glas, insbesondere der Karosserie oder von Karosserieteilen von Kraftfahrzeugen, verwendet werden.

Beispiele für thermoplastische cholesterische Flüssigkristallpolymere

Beispiel A

17 Mol 2-Hydroxy-6-naphthoesäure, 50 Mol 4-Hydroxy-benzoesäure, 20 Mol 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 13 Mol Camphersäure werden in einem Reaktor mit 103 Mol Essigsäureanhydrid versetzt und mit einem leichten Stickstoffstrom durchspült. Die Mischung wird unter Rühren innerhalb von 15 Minuten auf 140°C erhitzt und diese Temperatur für 30 Minuten gehalten. Danach wird die Temperatur innerhalb von 165 Minuten auf 325°C erhöht und die Schmelze 30 Minuten bei dieser Temperatur weiter gerührt. Ab ca. 220°C beginnt Essigsäure abzdestillieren. Danach wird die Stickstoffspülung abgebrochen und langsam Vakuum angelegt. Die Schmelze wird für weitere 30 Minuten unter Vakuum (ca. 5 mbar) gerührt. Danach wird mit Stickstoff belüftet und das Polymer mit einem Extruder ausgetragen und pelletiert.

Das Polymer hat eine brillante, rotstichig gelb Farbe, die bei schrägem Anblick bläustichig grün erscheint. Die Farbe tritt schon während der Kondensation im Vakuum auf und bleibt nach dem Abkühlen erhalten.

35 Beispiel B

30 Mol 2-Hydroxy-6-naphthoesäure, 50 Mol 4-Hydroxy-benzoesäure, 10 Mol Terephthalsäure, 2 Mol 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 8 Mol 1,4 : 3,6-Dianhydro-D-sorbit (Isosorbid) werden in einem Reaktor mit 103 Mol Essigsäureanhydrid versetzt und mit einem leichten Stickstoffstrom durchspült. Die Mischung wird unter Rühren innerhalb von 15 Minuten auf 140°C erhitzt und diese Temperatur für 30 Minuten gehalten. Danach wird die Temperatur innerhalb von 165 Minuten auf 325°C erhöht und die Schmelze 30 Minuten bei dieser Temperatur weiter gerührt. Ab ca. 220°C beginnt Essigsäure abzudestillieren. Danach wird die Stickstoffspülung abgebrochen und langsam Vakuum angelegt. Die Schmelze wird für weitere 30 Minuten unter Vakuum (ca. 5 mbar) gerührt. Danach wird mit Stickstoff belüftet und das Polymer mit einem Extruder ausgetragen und pelletiert.

45 Das Polymer hat eine brillante, gelbe Farbe, die bei schrägem Anblick bläulich-grün erscheint. Die Farbe tritt schon während der Kondensation im Vakuum auf und bleibt nach dem Abkühlen erhalten.

Beispiele zur Herstellung von Effektpigmenten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

50 Beispiel 1

Als cholesterisches Flüssigkristallpolymer wird das in Beispiel A beschriebene Polymer eingesetzt.

Das cLCP-Granulat wird mit einer Ultrazentrifugalmühle mit 0,1 mm Sieb gemahlen. Anschließend wird das Mahlgut gesichtet, wobei die Sichtereinstellung so gewählt wird, daß die mittlere Korngröße zwischen 5 und 10 μ liegt.

55 Mit dem gesichteten Material wird eine 35%-ige nicht-wässrige Dispersion in Isobutanol angerührt.

Die Dispersion wird mit einem Rakel, dessen Spaltbreite 24 µm beträgt, auf eine Kaptonfolie aufgezogen. Nach dem Trocknen des Dispersionsauftrages wird das Pulver für 5 Minuten bei 280°C eingebrannt. Der Film zeigt eine orange Farbe, die bei schrägem Anblick grün erscheint. Die eLCP-Schicht ist sehr gut ausgebildet und homogen. Die Schichtdicke liegt bei 8 bis 11 µm.

Zur Herstellung des Elektrolyten wird die Trägerfolie über eine Umlenkrolle mit kleinem Durchmesser geführt.

Beispiel 2

Die Herstellung des eLCP-Dispersionsauftrages geschieht wie in Beispiel 1 beschrieben. Als cholesterisches Flüssigkristallpolymer wird das in Beispiel B beschriebene Polymer eingesetzt.

Nach dem Trocknen des Dispersionsauftrages wird das Polymerpulver mit einer zweiten Kaptonfolie bedeckt und bei 280 °C mit einer Handwalze darübergewalzt. Nach dem Abkühlen wird die Deckfolie abgezogen. Der eLCP-Film zeigt eine grüne Farbe, die bei schrägem Anblick blau erscheint. Die Schichtdicke beträgt 7–15 µm.

Die Herstellung von Effektpigment erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das Effektpigment zeigt nach dem Einbrennen im Lack auf schwarzem Untergrund eine gelbschig grüne Farbe, die bei schrägem Anblick grünstichig blau erscheint.

Beispiel 3

Die Herstellung des cLC-P-Dispersionsauftrages geschieht wie in Beispiel 1 beschrieben. Als cholesterisches Flüssigkristallpolymer wird das in Beispiel A beschriebene Polymer eingesetzt.

Nach dem Trocknen des Dispersionsauftrages wird das Polymerpulver mit einer mit Silicon beschichteten Aluminiumfolie bedeckt und bei 280°C mit einer Handwalze darübergewalzt. Nach dem Abkühlen wird die Aluminiumdeckfolie abgezogen und der eLCP-Film für 20 Sekunden bei 280°C nachgetempert. Der Film zeigt eine brillant orange Farbe, die bei schrägem Anblick grün erscheint. Die Schichtdicke beträgt 8 bis 17 µm.

Die Herstellung von Effektpigment erfolgt wie in Beispiel 1 beschreiben. Das Effektpigment zeigt nach dem Einbrennen im Lack auf schwarzem Untergrund eine kupferne Farbe, die bei schrägem Anblick grün erscheint.

Beispiel 4

Als cholesterisches Flüssigkristallpolymer wird das in Beispiel A beschriebene Polymer eingesetzt.

Das cLCP-Granulat wird mit einer Ultrazentrifugalmühle mit 0,1 mm Sieb gemahlen. Anschließend wird das Mahlgut gesichtet, wobei die Sichteinstellung so gewählt wird, daß die mittlere Korngröße zwischen 5 und 10 µm liegt.

Mit dem gesichteten Material wird eine 35%-ige nicht-wässrige Dispersion in Isobutanol angerührt.

Die Dispersion wird mit einem Rakel, dessen Spaltbreite 24 μm beträgt, auf eine Aluminiumfolie aufgezogen. Nach dem Trocknen des Dispersionsauftrages wird das Pulver für 5 Minuten bei 280°C eingebrannt. Der Film zeigt eine orange Farbe, die bei schrägem Anblick grün erscheint. Die eLCP-Schicht ist sehr gut ausgebildet und homogen. Die Schichtdicke liegt bei 8–11 μm .

Zur Herstellung des Effektpigments wird die mit eLCP beschichtete Aluminiumfolie in halbkonzentrierte Salzsäure gegeben, wobei sich die Aluminiumträgerfolie auflöst und der cholesterische Polymerfilm zurückbleibt. Die Polymerartikel werden in einer Universalmühle gemahlen. Das Mahlgut wird zur Verengung der Teilchengrößenverteilung über ein Sieb mit 63 µm Maschenweite gesiebt. Das erhaltene Effektpigment wird in einen 2-Komponenten-Klarlack eingearbeitet, auf ein schwarzgrundiertes Blech aufgesprüht und mit Klarlack überzogen. Nach dem Einbrennen zeigt der Lack eine kupferne Farbe, die bei schrägem Anblick grün erscheint.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von dünnen Filmen thermoplastischer cholesterischer flüssigkristalliner Polymere, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein oder mehrere thermoplastische cholesterische flüssigkristalline Polymere als nicht-wäßrige Dispersion auf ein planares Substrat aufgebracht und auf oder über die Chiralisierungstemperatur erhitzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispersionsmedium ein aliphatischer Kohlenwasserstoff, ein aromatischer Kohlenwasserstoff, ein Alkohol, ein Ester, ein halogener aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff, ein Keton oder ein flüssiger Polyhydroxyalkohol ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Dispersion ein Dispergieradditiv und/oder ein Verdickungsmittel enthalten ist.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische cholesterische flüssigkristalline Polymer ein Hauptkettenpolymer, ein Seitengruppenpolymer oder eine Kombination davon ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Hauptkettenpolymer aus

- a) 0 bis 99,8 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Hydroxycarbonsäuren, cycloaliphatischen Hydroxycarbonsäuren und aromatischen Aminocarbonsäuren;

- b) 0 bis 50 Mol-% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren;

- c) 0 bis 50 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen und cycloaliphatischen

- Unter der Annahme der Normalität der Verteilung der Stichprobenmittelwerte \bar{X} und \bar{Y} lässt sich die Wahrscheinlichkeit berechnen, dass die Differenz $\bar{X} - \bar{Y}$ größer als δ ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist dann die Wahrscheinlichkeit, dass die Differenz $\bar{X} - \bar{Y}$ größer als δ ist, wenn die Nullhypothese H_0 gilt. Diese Wahrscheinlichkeit ist dann die Wahrscheinlichkeit, dass die Differenz $\bar{X} - \bar{Y}$ größer als δ ist, wenn die Nullhypothese H_0 gilt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das planare Substrat eine hochtemperaturstabile Polymertfolie oder -band, eine Metallfolie oder ein Metallband, eine Glasplatte oder ein -band, vorzugsweise eine Polyimidfolie oder eine Aluminiumfolie, ist.

8. Verfügt sich nun festens einem der Ansprüche 1 bis 7, die durch gekennzeichnet, daß die auf das planare Sub-

strat aufgebrachte nicht-wässrige Dispersion getrocknet, anschließend mit einer hochtemperaturstabilen Folie bedeckt und bei der Chiralisierungstemperatur gewalzt wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen cholesterischen flüssigkristallinen Polymere mit Farbstoffen, oder organischen oder anorganischen Pigmenten gemischt werden.

10. Verfahren zur Herstellung von Effektpigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 einen dünnen Film eines thermoplastischen cholesterischen flüssigkristallinen Polymers herstellt, anschließend den Polymerfilm von dem planaren Substrat trennt und den Polymerfilm mechanisch zu Plättchen zerkleinert, deren Durchmesser mindestens zweimal so groß ist wie die Plättchendicke.